

BEST AVAILABLE COPY

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2 0 0 4 年 6 月 1 1 日

出 願 番 号

Application Number:

特 願 2 0 0 4 - 1 7 3 7 3 4

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 4 - 1 7 3 7 3 4

出 願 人

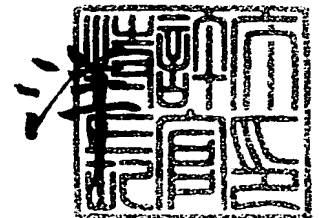
Applicant(s):

松下電器産業株式会社

2 0 0 5 年 4 月 2 0 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【官 公 司 名】	付 訂 願
【整理番号】	2205050168
【あて先】	特許庁長官殿
【国際特許分類】	H01M 4/70
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
【氏名】	井上 薫
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
【氏名】	加藤 清美
【特許出願人】	
【識別番号】	000005821
【氏名又は名称】	松下電器産業株式会社
【代理人】	
【識別番号】	100072431
【弁理士】	
【氏名又は名称】	石井 和郎
【選任した代理人】	
【識別番号】	100117972
【弁理士】	
【氏名又は名称】	河崎 眞一
【選任した代理人】	
【識別番号】	100129632
【弁理士】	
【氏名又は名称】	仲 晃一
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	066936
【納付金額】	16,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	図面 1
【物件名】	要約書 1
【包括委任状番号】	0402033

【請求項 1】

複合リチウム酸化物からなる正極と、負極と、前記正極および負極の少なくとも一方の表面に接着された多孔膜と、前記正極と負極との間に介在するセパレータと、非水電解液からなる非水電解液二次電池であって、

前記多孔膜は、電子絶縁性を有する無機酸化物フィラーおよび膜結着剤からなり、

前記多孔膜と前記多孔膜が接着する電極表面との接合界面に、前記非水電解液を保持可能な空隙が形成されている非水電解液二次電池。

【請求項 2】

水銀圧入式ポロシメータで測定される前記接合界面の空隙の細孔径分布が、 $1 \sim 4 \mu\text{m}$ の領域にピークを有する請求項 1 記載の非水電解液二次電池。

【請求項 3】

前記多孔膜が接着する電極表面の表面粗さの平均値  $R_a$  が、 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ である請求項 1 または 2 記載の非水電解液二次電池。

【発明の名称】 非水電解液二次電池

【技術分野】

【0001】

本発明は、電極表面に接着された多孔膜を具備し、耐熱性と短絡に対する安全性に優れ、かつ放電特性にも優れた非水電解液二次電池に関し、特にリチウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池等の化学電池では、正極と負極との間に、それぞれの極板を電子的に絶縁する役目を有するセパレータが介在している。このようなセパレータとしては、主にポリオレフィン樹脂からなる布状の微多孔シートが用いられている。

【0003】

しかし、ポリオレフィン樹脂の耐熱温度は $120\sim 160^{\circ}\text{C}$ 程度であるから、従来の微多孔性シートは高温で熱変形する。従って、電池に内部短絡が発生した場合、瞬時に発生する短絡反応熱により、微多孔性シートが熱変形し、短絡部が拡大する。その結果、電池温度が非常に高温になる可能性がある。

【0004】

そこで、正極または負極の表面に、アルミナ等の無機酸化物および樹脂製の結着剤からなる多孔膜を接着することが提案されている（特許文献1参照）。

【特許文献1】 特開平7-220759号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、電極表面に多孔膜を接着すると、電池の放電特性、特に低温環境下もしくは大電流放電時の放電特性が著しく低下することがある。そこで、本発明は、多孔膜とそれが接着する電極表面との接合界面を改良することにより、高い安全性と良好な放電特性とを両立させた非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、複合リチウム酸化物からなる正極と、負極と、正極および負極の少なくとも一方の表面に接着された多孔膜と、正極と負極との間に介在するセパレータと、非水電解液からなる非水電解液二次電池であって、多孔膜は、電子絶縁性を有する無機酸化物フィラーおよび膜結着剤からなり、多孔膜と多孔膜が接着する電極表面との接合界面に、非水電解液を保持可能な空隙が形成されている非水電解液二次電池に関する。

【0007】

水銀圧入式ポロシメータで測定される前記接合界面の空隙の細孔径分布は、 $1\sim 4\mu\text{m}$ の領域にピークを有することが望ましい。

なお、多孔膜の全細孔容積に対する前記接合界面の空隙体積の割合は、 $15\sim 25\%$ であることが好ましい。

多孔膜が接着する電極表面の表面粗さの平均値 $R_a$ は、 $0.1\sim 1\mu\text{m}$ であることが好ましい。

【発明の効果】

【0008】

本発明の非水電解液二次電池においては、多孔膜が接着する電極のイオン伝導性が良好に維持されるため、低温環境下や大電流放電時においても、多孔膜を具備しない従来の非水電解液二次電池と同等レベルの放電特性が維持される。従って、本発明によれば、電極表面に接着された多孔膜を具備し、耐熱性と短絡に対する安全性に優れ、かつ放電特性にも優れた非水電解液二次電池が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

まず、多孔膜について説明する。多孔膜は、何らかの外的要因により電池に内部短絡が発生し、電池が発熱した場合に、短絡部の拡大を防止し、電池の安全性を保持する役割を果たす。従って、多孔膜には、高い耐熱性が要求される。本発明に係る多孔膜は、大部分が無機酸化物フィラーで構成されているため、例えば250℃以上の耐熱性を有するとともに、電池内に形成される電位窓領域では電気化学的に安定である。

【0010】

無機酸化物フィラーは、空隙率が高く、良好なイオン伝導性を有する多孔膜を得る観点から、嵩密度が $0.2\text{ g/cm}^3$ 以上 $0.8\text{ g/cm}^3$ 以下であることが望ましい。嵩密度が $0.2\text{ g/cm}^3$ 未満では、無機酸化物フィラーが嵩高くなり過ぎて、形成される多孔膜の構造が脆弱になるため、多孔膜と電極表面との密着性が低下する。一方、嵩密度が $0.8\text{ g/cm}^3$ を超えると、フィラー粒子間に好適な空隙を形成することが困難になることがある。また、無機酸化物には、アルミナ、ジルコニア、チタニア等を用いることが好ましい。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0011】

無機酸化物フィラーの粒子形状や粒径は、特に限定されないが、例えば粒径が小さい方が嵩密度が低くなるため、平均粒径がある程度小さいことが望ましい。また、拡散結合した複数の一次粒子からなる多結晶粒子は、粒子間に空隙が形成されやすいという点で、無機酸化物フィラーとして好適である。

【0012】

多孔膜に含まれる膜結着剤の量は、無機酸化物フィラー100重量部あたり1重量部以上20重量部以下、さらには1重量部以上5重量部以下であることが望ましい。膜結着剤の量が1重量部未満では、多孔膜と電極表面との接着強度の維持が困難になり、多孔膜が電極表面から脱落することがある。一方、膜結着剤の量が20重量部を超えると、多孔膜の細孔の多くが結着剤で塞がれてしまい、多孔膜のイオン伝導性が低下して、電池の放電特性が損なわれることがある。

【0013】

膜結着剤は、熱分解温度が250℃以上であることが好ましい。また、膜結着剤が結晶性高分子からなる場合には、結晶性高分子の融点が250℃以上であることが好ましい。このような耐熱性の高い膜結着剤を用いれば、内部短絡が発生し、短絡部が高温になっても、膜結着剤の熱劣化が起こらないからである。ただし、膜結着剤の耐熱性が多少低くても、無機酸化物フィラーの耐熱性が高いため、電池の安全性を維持することは十分に可能である。

【0014】

膜結着剤としては、ゴム粒子が好ましく用いられるが、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）等のフッ素樹脂が用いられることもある。ゴム粒子は、例えばスチレンーブタジエン共重合体（SBR）、アクリル酸単位もしくはアクリレート単位を含むSBRの変性体等からなることが好ましい。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0015】

次に、多孔膜と電極表面との接合界面について、以下に詳述する。

多孔膜と電極表面との接合界面には、非水電解液を保持可能な空隙が形成されている。この空隙が非水電解液を保持することにより、多孔膜が接着する電極の良好なイオン伝導性が確保され、電池の良好な放電特性を維持することが可能となる。

【0016】

多孔膜を具備しない従来の電池内では、電極表面に必然的に形成される凹凸と、布状セバレータとの間に、非水電解液を保持可能な空隙が存在する。この空隙が、セバレータに隣接する電極に良好なイオン伝導性を維持させる役割を果たしていると考えられる。

【0017】

このような電極表面の凹凸に由来する空隙を保持しつつ、多孔膜を電極表面に接着し、

電極の良好なイオン伝導性を確保するためには、電極表面への多孔膜の形成を促進させる必要がある。

#### 【0018】

多孔膜の形成工程においては、まず、無機酸化物フィラーと、膜結着剤と、フィラーを分散させる分散媒からなる多孔膜塗料が調製される。分散媒には、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、シクロヘキサノン等が用いられるが、特に限定されない。多孔膜塗料を所定の電極表面に塗工し、乾燥することで、多孔膜が形成される。従って、電極表面への多孔膜の形成条件の適正化は、多孔膜塗料の粘度や、多孔膜塗料の塗膜の乾燥条件（温度・風量・時間）等を制御することにより行うことができる。当業者であれば、多孔膜とそれが接着する電極表面との接合界面に所定の空隙が形成されるように上記諸条件を制御することが可能である。

#### 【0019】

電池の量産性を確保する観点からは、多孔膜とそれが接着する電極表面との接合界面に形成される空隙の孔径が、水銀圧入式ポロシメータで測定した場合に、 $1 \sim 4 \mu\text{m}$ であることが望ましい。このような孔径の空隙が形成されるように上記諸条件を制御することは比較的容易であり、かつ、孔径 $1 \sim 4 \mu\text{m}$ の空隙であれば非水電解液を保持する機能を十分に備えるからである。

#### 【0020】

換言すれば、水銀圧入式ポロシメータで測定される前記接合界面の空隙の細孔径分布は、 $1 \sim 4 \mu\text{m}$ の領域にピークを有することが望ましい。前記細孔径分布が $1 \mu\text{m}$ 未満にピークを有する場合、空隙の孔径が小さすぎて、非水電解液を蓄える機能が低下する傾向があり、電池が十分な放電特性を維持できない場合がある。また、前記細孔径分布が $4 \mu\text{m}$ を超えるピークを有する場合、多孔膜と電極表面との接着面積が低減し、両者の密着性が低下するため、多孔膜が電極表面から剥がれる可能性が高くなる。

#### 【0021】

孔径が $1 \sim 4 \mu\text{m}$ の空隙を前記接合界面に形成するためには、多孔膜を接着する電極表面の表面粗さを適正化することが望ましい。具体的には、表面粗さ計により測定される電極表面の表面粗さの平均値 $R_a$ が、 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ であることが望ましい。 $R_a$ が $0.1 \mu\text{m}$ 未満である場合、多孔膜の下地となる電極表面が過度に平滑であるため、孔径 $1 \mu\text{m}$ 以上の空隙を前記接合界面に形成することが困難となる場合がある。一方、 $R_a$ が $1 \mu\text{m}$ を超える場合、下地となる電極表面が過度に不均一であるため、電極表面と多孔膜との接着面積が過度に低減し、孔径 $4 \mu\text{m}$ 以下の空隙を前記接合界面に形成することが困難となる場合がある。

#### 【0022】

多孔膜の全細孔容積に対する前記接合界面の空隙体積の割合は、 $15 \sim 25\%$ であることが好ましい。ここで、前記接合界面の空隙体積は水銀圧入式ポロシメータで測定される値であり、多孔膜の全細孔容積も水銀圧入式ポロシメータで測定される値である。

#### 【0023】

多孔膜の厚みは、フィラーの形状にかかわらず $2 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $3 \sim 7 \mu\text{m}$ であることが特に好ましい。多孔膜の厚みが $2 \sim 10 \mu\text{m}$ である場合、多孔膜による安全性の向上と、電池のエネルギー密度とのバランスを特に良好に維持することができる。多孔膜の厚みが $2 \mu\text{m}$ 未満では、多孔膜自体の耐熱性が低下するため、短絡時に電池の温度上昇が過度に進行する可能性がある。一方、多孔膜の厚みが $10 \mu\text{m}$ を超えると、電極、多孔膜およびセパレータからなる極板群の体積が増すため、電池のエネルギー密度が低下する。

#### 【0024】

負極は、少なくともリチウムイオンの吸蔵および放出が可能な材料からなる負極活物質と、負極結着剤とを含む合剤層を、負極集電体上に配置して形成される。

#### 【0025】

負極活物質としては、各種天然黒鉛、各種人造黒鉛、石油コークス、炭素繊維、有機高

ポリ塩化物等の炭素材料、酸化物、シリコン等のシリコン、ヘキサフルオロ材料、各種金属もしくは合金材料等を用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

#### 【0026】

負極結着剤は、特に限定されないが、少量で結着性を発揮できる観点からゴム粒子が好ましく、特にスチレン単位およびブタジエン単位を含むものが好ましい。例えばスチレン-ブタジエン共重合体(SBR)、アクリル酸単位もしくはアクリレート単位を含むSBRの変性体等を用いることができる。また、負極結着剤には、PVDF、PVDFの変性体などを用いることもできる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

#### 【0027】

負極結着剤としてゴム粒子を用いる場合には、水溶性高分子からなる増粘剤を負極結着剤に含ませることが望ましい。水溶性高分子としては、セルロース系樹脂が好ましく、特にCMCが好ましい。

#### 【0028】

負極に含まれるゴム粒子および水溶性高分子からなる増粘剤の量は、負極活物質100重量部あたり、それぞれ0.1~5重量部であることが好ましい。

#### 【0029】

負極集電体としては、銅箔等の負極電位下で安定な金属箔、銅等の金属を表層に配置したフィルム等を用いることができる。負極集電体は、表面に凹凸を設けたり、穿孔したりすることができる。

#### 【0030】

正極は、少なくともリチウム複合酸化物からなる正極活物質と、正極結着剤と、導電剤とを含む合剤層を、正極集電体上に配置して形成される。

#### 【0031】

リチウム複合酸化物としては、リチウムと遷移金属とを含む複合酸化物が用いられる。このような複合酸化物には、コバルト酸リチウム( $\text{LiCoO}_2$ )、コバルト酸リチウムの変性体、ニッケル酸リチウム( $\text{LiNiO}_2$ )、ニッケル酸リチウムの変性体、マンガン酸リチウム( $\text{LiMn}_2\text{O}_2$ )、マンガン酸リチウムの変性体、これら酸化物のCo、NiもしくはMnの一部を他の遷移金属元素や典型金属元素で置換したもの等が好ましい。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。前記典型金属元素としては、アルミニウム、マグネシウム等が好ましい。

#### 【0032】

正極結着剤は、特に限定されず、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、PTFEの変性体、PVDF、PVDFの変性体、変性アクリロニトリルゴム粒子(日本ゼオン(株)製の「BM-500B(商品名)」等)を用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。PTFEやBM-500Bは、増粘剤としてCMC、ポリエチレンオキシド(PEO)、変性アクリロニトリルゴム(日本ゼオン(株)製の「BM-720H(商品名)」等)と併用することが好ましい。

#### 【0033】

導電剤としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、各種黒鉛等を用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

#### 【0034】

正極集電体としては、アルミニウム箔等の正極電位下で安定な金属箔、アルミニウム等の金属を表層に配置したフィルム等を用いることができる。正極集電体は、表面に凹凸を設けたり、穿孔したりすることができる。

#### 【0035】

非水電解液には、非水溶媒にリチウム塩を溶解させたものを用いることが好ましい。非水溶媒に溶解させるリチウム塩の濃度は、一般に0.5~2mol/Lである。

#### 【0036】

セパレータ膜としては、リソニル化ポリエチレン（L i P 6）、過塩素酸リチウム（L i C l O<sub>4</sub>）、ホウフッ化リチウム（L i B F<sub>4</sub>）等を用いることが好ましい。

#### 【0037】

非水溶媒としては、エチレンカーボネート（E C）、プロピレンカーボネート（P C）、ジメチルカーボネート（D M C）、ジエチルカーボネート（D E C）、エチルメチルカーボネート（E M C）等を用いることが好ましい。非水溶媒は、2種以上を組み合わせる用いることが好ましい。

#### 【0038】

電極上に良好な皮膜を形成させ、過充電時の電池の安定性等を確保するために、ビニレンカーボネート（V C）、シクロヘキシルベンゼン（C H B）、V CもしくはC H Bの変性体等を非水電解液に添加することが好ましい。

#### 【0039】

セパレータには、ポリオレフィン樹脂からなる微多孔性シートを用いることが一般的である。ポリオレフィン樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンとポリプロピレンとの混合物や共重合体等が用いられる。微多孔性シートは、1種のポリオレフィン樹脂からなる単層膜であってもよく、2種以上のポリオレフィン樹脂からなる多層膜であってもよい。セパレータの厚みは、特に限定されないが、電池の設計容量を維持する観点から8～30 μmであることが好ましい。セパレータは、電池の短絡時に溶解して、電池の抵抗を増大させ、短絡電流を抑制するシャットダウン機能を有することが好ましい。

#### 【0040】

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、以下の実施例は本発明を限定するものではない。

##### 《実施例1》

##### （a）正極の作製

正極活物質としてコバルト酸リチウム3 kgと、正極結着剤として呉羽化学（株）製の「#1320（商品名）」（P V D Fを12重量%含むN M P溶液）1 kgと、導電剤としてアセチレンブラック90 gと、適量のN M Pとを、双腕式練合機にて攪拌し、正極合剤塗料を調製した。この塗料を正極集電体である厚み15 μmのアルミニウム箔の両面に、正極リードの接続部を除いて塗工し、乾燥後の塗膜をローラで圧延して、正極合剤層を形成し、正極リールを作製した。この際、アルミニウム箔および正極合剤層からなる極板の厚みを160 μmになるように制御した。その後、極板を幅60 mm、長さ500 mmの寸法にスリットして正極を得た。

#### 【0041】

##### （b）負極の作製

負極活物質として人造黒鉛2 kgと、負極結着剤として日本ゼオン（株）製の「B M - 400 B（商品名）」（スチレン-ブタジエン共重合体の変性体を40重量%含む水性分散液）75 gと、増粘剤としてC M Cを30 gと、適量の水とを、双腕式練合機にて攪拌し、負極合剤塗料を調製した。この塗料を負極集電体である厚さ10 μmの銅箔の両面に、負極リード接続部を除いて、ダイコート法で塗布した。ここでは、0.2 m/分の速度で塗料を銅箔に塗工し、同じ速度で塗膜を有する銅箔に乾燥炉内を通過させ、塗膜を乾燥させた。乾燥後の塗膜をローラで圧延して、負極合剤層を形成し、負極リールを作製した。この際、銅箔および負極合剤層からなる極板の厚みを180 μmになるように制御した。得られた負極合剤層の表面粗さの平均値R aは、0.21 μmであった。表面粗さの平均値R aは、東京精密（株）製の表面粗さ計「サーフコム（s u r f c o m）」を用いた。

#### 【0042】

##### （c）多孔膜の形成

平均粒径（体積基準のメディアン径：D 5 0）が0.5 μmで、嵩密度（タッブ密度）が0.6 g/cm<sup>3</sup>のアルミナを無機酸化物フィラーとして用いた。この無機酸化物フィ

「変性ポリアクリロニトリルゴム粒子を8重量%含むNMP分散液」を625g（多結晶粒子100重量部あたり4重量部）と、2725gのNMPとを、双腕式混練機にて攪拌し、多孔膜塗料を調製した。

#### 【0043】

得られた多孔膜塗料を、上記の負極リールの両面に、グラビアロール法で1m/分の速度で塗工するとともに、150℃の熱風を10m/秒の風量で当てて乾燥させ、負極表面に接着された片面あたりの厚みが5μmの多孔膜を形成した。その後、両面に多孔膜が接着した負極リールを、幅62mm、長さ570mmの寸法にスリットして、両面に多孔膜が接着した状態の負極を得た。

#### 【0044】

##### （d）非水電解液の調製

ECとEMCとを体積比1：3で含む非水溶媒の混合物に、LiPF<sub>6</sub>を1mol/Lの濃度で溶解して非水電解液を調製した。また、非水電解液100重量部あたり、VCを3重量部添加した。

#### 【0045】

##### （e）電池の作製

上述の正極、負極および非水電解液を用いて、以下の要領で円筒型リチウムイオン二次電池を作製した。まず、正極のリード接続部に正極リードの一端を、負極のリード接続部には負極リードの一端をそれぞれ接続した。その後、正極と負極とを、ポリプロピレン樹脂製の微多孔性シートからなるセパレータ（厚み16μm、孔隙率45%）を介して捲回し、柱状の極板群を構成した。極板群の外面はセパレータで介装した。この極板群を、上部絶縁リングと下部絶縁リングで挟まれた状態で、直径18mm、高さ670mmの円筒形電池缶に収容した。

#### 【0046】

正極リードの他端は、周縁に絶縁パッキンが配された電池蓋の裏面に、負極リードの他端は電池缶の内底面に、それぞれ溶接した。その後、電池缶の開口部を、電池蓋で塞いだ。次いで、上記の非水電解液を電池蓋の注液孔から2回に分けて電池缶内に注入し、それぞれ133Paに減圧することで極板群に含浸させた。1回目は5g、2回目は0.5gの非水電解液を電池缶内に注入した。最後に注液孔を塞ぎ、円筒型リチウムイオン二次電池（以下、電池1）を完成した。

#### 【0047】

##### 《比較例1》

多孔膜の形成工程において、負極リールの両面に塗工された多孔膜塗料の乾燥温度を40℃としたこと以外、実施例1と同様の電池（以下、電池R）を作製した。

#### 【0048】

##### 《実施例2》

負極の作製工程において、銅箔の両面に負極合剤塗料を塗工・乾燥する速度を、0.05m/分、0.1m/分、0.5m/分、0.8m/分または1.1m/分とし、負極合剤層の表面粗さの平均値Raをそれぞれ0.06μm、0.13μm、0.62μm、0.97μmまたは1.24μmとしたこと以外、実施例1と同様の電池2、電池3、電池4、電池5または電池6を作製した。

#### 【0049】

以上の実施例および比較例について、多孔膜の外観、多孔膜が接着した負極の断面のSEM観察と細孔径分布測定、ならびに電池の放電特性を、以下の要領で評価した。

#### 【0050】

##### （多孔膜の剥がれ）

負極表面に形成された乾燥直後の多孔膜の外観を観察し、剥がれの有無を目視で確認した。

#### 【0051】

多孔膜が接着した負極を切断し、断面に金属蒸着等の処理を施さずに、走査電子顕微鏡装置（（株）日立製作所製のS-4500）を用いて、加速電圧5 kVの条件で、断面を観察した。

#### 【0052】

（細孔径分布）

多孔膜が接着した負極を2 cm×1 cm角に切り取り、切り取った9枚の極板片を一試料として、ポロシメータの測定セルに導入し、水銀圧入法で試料極板の細孔径分布を測定した。測定装置（ポロシメータ）には（株）島津製作所製のオートボア1119410を用いた。測定圧力範囲は4～60000 p s i aとした。

この圧力条件では、0.003～50 μmの範囲の細孔径分布を測定することができる。

また、多孔膜を接着する前の負極の細孔径分布についても、上記と同様の方法で求めた。

#### 【0053】

（放電特性）

低温で各電池の放電試験を以下のように行った。

まず、環境温度20℃で、充電電圧4.2 V、充電最大電流1400 mAの条件で、2時間の定電圧充電を行った。その後、環境温度20℃で、放電電流2000 mA、放電終止電圧3.0 Vの条件で、定電流放電を行い、20℃での放電容量を測定した。

#### 【0054】

次いで、20℃で放電後の電池を、上記と同様の条件で再度充電した。その後、充電後の電池を、環境温度-10℃で6時間冷却した。引き続き-10℃の環境温度で、冷却後の電池について、放電電流2000 mA、放電終止電圧3.0 Vの条件で、定電流放電を行い、-10℃での放電容量を測定した。

20℃での放電容量に対する-10℃での放電容量の割合を百分率で求め、その割合を低温放電維持率（-10℃／20℃放電容量比）とした。

#### 【0055】

以下に、実施例および比較例の評価結果について説明する。

図1に、比較例1で作製した、多孔膜が接着した負極の断面のSEM写真を示す。上層が多孔膜11であり、下層が負極合剤層12である。多孔膜11と負極合剤層12との接合界面には、ほとんど空隙が見られない。これは、多孔膜の負極表面への塗工・乾燥工程を40℃で行ったため、塗料の流動性の高い状態が比較的長く維持され、負極表面の凹部に多孔膜塗料が流れ込み、凹部を塞いでしまったためと考えられる。

#### 【0056】

図2に、実施例1で作製した、多孔膜が接着した負極の断面のSEM写真を示す。上層が多孔膜21であり、下層が負極合剤層22である。多孔膜21と負極合剤層22との接合界面には、比較的大きな空隙23が形成されている。これは、多孔膜の負極表面への塗工・乾燥工程を150℃で行った場合には、塗料が負極表面の凹部に流れ込む前に流動性を失うためと考えられる。

#### 【0057】

図3に、水銀圧入式ポロシメータで求めた、多孔膜が接着する前の負極の細孔径分布A、多孔膜が接着した実施例1の試料極板の細孔径分布Bおよび多孔膜が接着した比較例1の試料極板の細孔径分布Cを示す。図3のB、Cの分布には、多孔膜の孔隙、負極の孔隙および多孔膜と電極表面との接合界面の空隙が全て含まれている。

#### 【0058】

図3において、多孔膜の下地である負極の細孔径分布Aには、負極表面の凹凸に相当すると考えられる約2 μmの細孔が存在することがわかる。多孔膜塗料の塗工・乾燥工程を40℃で行った場合の多孔膜の細孔径分布Cには、1 μm以上の領域にピークが観測されない。このことは、負極表面に存在した凹凸が多孔膜により埋められてしまったことを示唆している。一方、多孔膜塗料の塗工・乾燥工程を150℃で行った場合の多孔膜の細孔

分布では、約1.5  $\mu\text{m}$ にピークが既測されている。このことは、実施例1の多孔膜と負極表面との接合界面には、孔径1.5  $\mu\text{m}$ 程度の空隙が存在することを示している。これらの結果は、SEM観察の結果とも一致している。

#### 【0059】

表1に、各実施例および比較例で作製した負極および多孔膜の情報、ならびに電池の低温放電維持率の結果をまとめて示す。なお、ここでは細孔径分布のピークのうち、多孔膜と負極表面との接合界面の空隙に帰属されるピークに相当する孔径を、接合界面の空隙の孔径とした。

#### 【0060】

【表1】

	電池	負極		多孔膜			低温放電維持率
		塗工乾燥速度 (m/分)	Ra ( $\mu\text{m}$ )	塗工乾燥温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	接合界面の空隙の孔径 ( $\mu\text{m}$ )	剥がれの有無	-10 $^{\circ}\text{C}$ /20 $^{\circ}\text{C}$ 放電容量比 (%)
実施例1	電池1	0.2	0.21	40	なし	なし	88
比較例1	電池R	0.2	0.21	150	1.48	なし	96
実施例2	電池2	0.05	0.06	150	0.72	なし	93
	電池3	0.1	0.13	150	1.05	なし	95
	電池4	0.5	0.62	150	2.49	なし	96
	電池5	0.8	0.97	150	3.87	なし	97
	電池6	1.1	1.24	150	4.92	一部あり	97

#### 【0061】

比較例1の場合、-10 $^{\circ}\text{C}$ 放電維持率が88%であるのに対し、実施例1は、-10 $^{\circ}\text{C}$ 放電維持率が96%にまで向上した。これは、多孔膜塗料が負極表面の凹部を塞ぐことなく形成されたことにより、多孔膜と負極表面との接合界面に非水電解液を保持可能な空隙が形成され、負極の良好なイオン伝導度が確保されたためである。

#### 【0062】

実施例2では、多孔膜の下地である負極表面の平均粗さRaを0.13~0.97  $\mu\text{m}$ に設定した場合に、多孔膜と負極表面との接合界面に形成される空隙に帰属される細孔径分布のピークが1.05~3.87  $\mu\text{m}$ の範囲に観測された。この場合、実施例1と同等レベルの低温放電維持率が達成された。

#### 【0063】

一方、実施例2において負極表面の平均粗さRaを0.1  $\mu\text{m}$ 未満(0.06  $\mu\text{m}$ )とした場合には、接合界面に形成される空隙に帰属される細孔径分布のピークが0.72  $\mu\text{m}$ と、比較的小さくなった。この場合、実施例1に比べて、低温放電維持率がある程度低下した。

#### 【0064】

また、実施例2において、負極表面の平均粗さRaを、1  $\mu\text{m}$ を超える1.24  $\mu\text{m}$ に設定した場合、多孔膜と負極表面との接合界面に形成される空隙に帰属される細孔径分布のピークは4.92  $\mu\text{m}$ と、比較的大きくなった。この場合、低温放電維持率は良好であったが、多孔膜の負極表面からの剥がれが見られた。

#### 【0065】

以上より、多孔膜と電極表面との接合強度を維持しつつ、低温放電維持率を顕著に向上させるためには、多孔膜と電極表面との接合界面に形成される空隙に帰属される細孔径分布のピークを1~4  $\mu\text{m}$ に設定することが有効であり、そのためには電極表面の平均粗さRaを0.1~1  $\mu\text{m}$ に設定することが有効であることがわかる。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0066】

本発明によれば、電極表面に多孔膜を接着して耐熱性と短絡に対する安全性を高めた場

ロにも、良好な放電特性を達成する非小電解液二次電池が得られる。本発明の非小電解液二次電池は、高度な安全性が要求されるポータブル電源等として有用である。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 6 7 】

【図 1】 比較例 1 で作製した、多孔膜が接着した負極の断面の S E M 写真である。

【図 2】 実施例 1 で作製した、多孔膜が接着した負極の断面の S E M 写真である。

【図 3】 水銀圧入式ポロシメータで求めた多孔膜と負極の細孔径分布である。

【符号の説明】

【 0 0 6 8 】

1 1、2 1 多孔膜

1 2、2 2 負極合剤層

2 3 接合界面の空隙

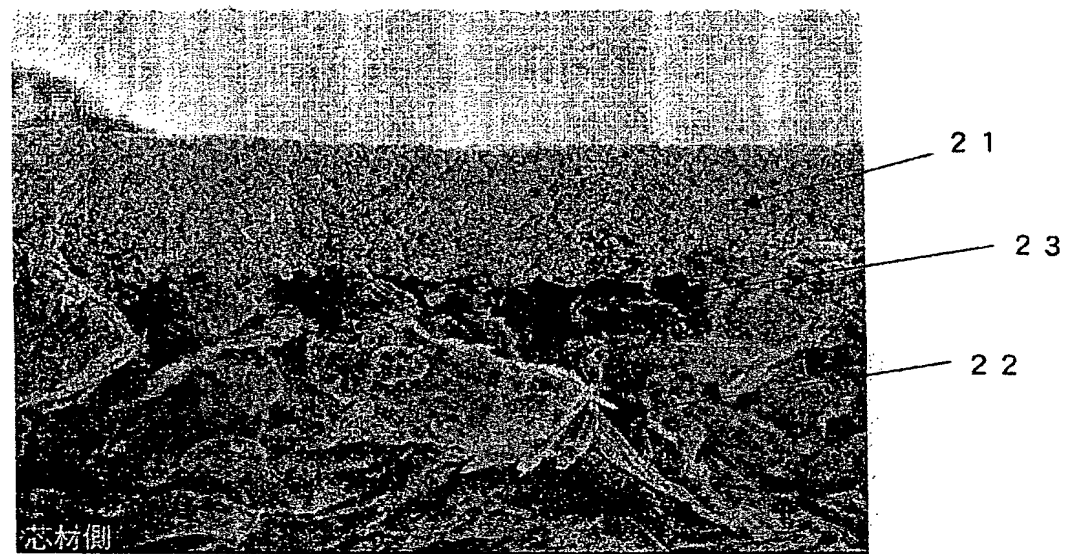
【図 1】

表層側

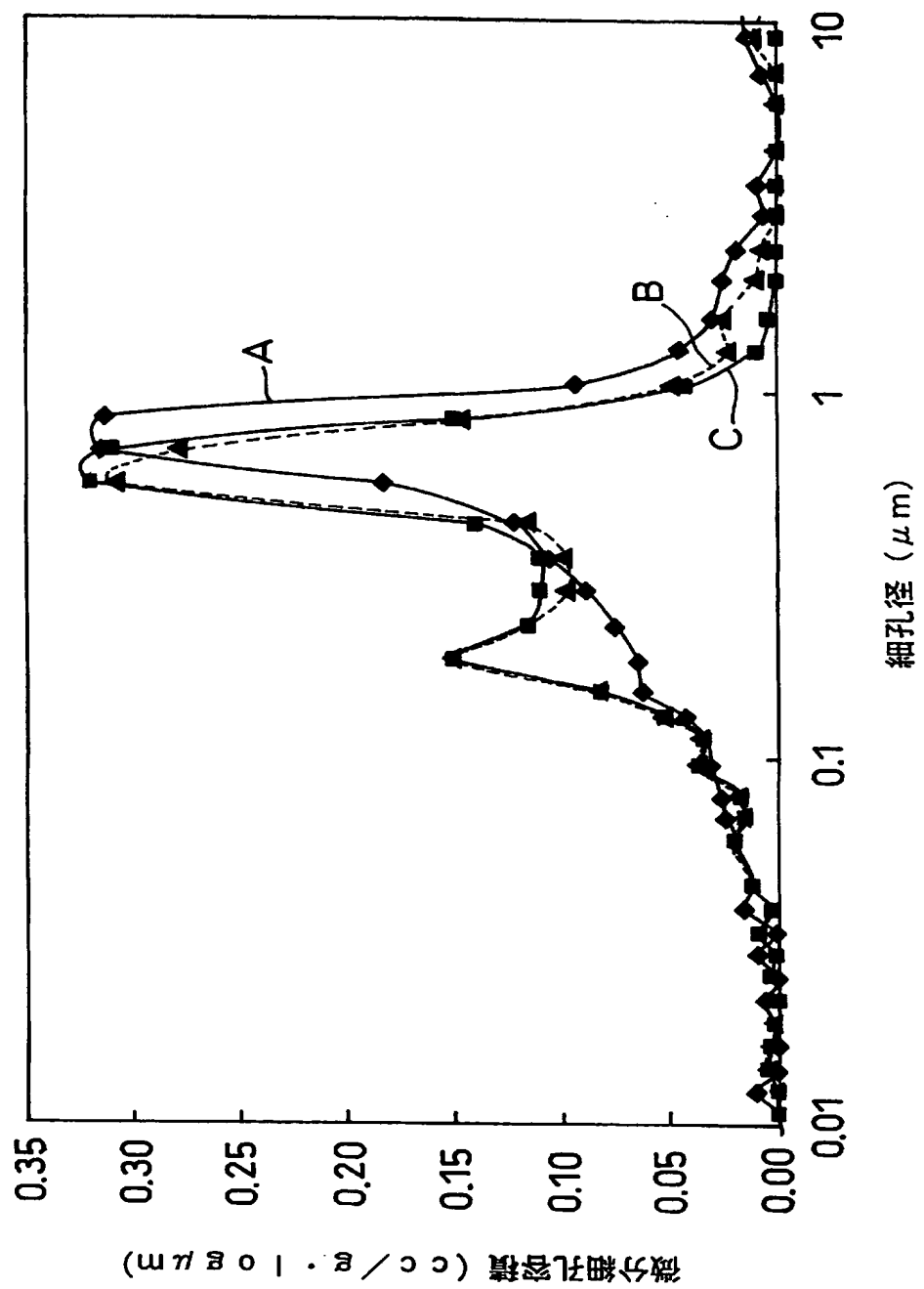


比較例1(乾燥温度 40℃)

【図 2】



実施例1(乾燥温度 150℃)



【要約】

【課題】 電極表面に多孔膜を接着して耐熱性と短絡に対する安全性を高めた場合にも良好な放電特性を達成する非水電解液二次電池を提供する。

【解決手段】 複合リチウム酸化物からなる正極と、負極と、正極および負極の少なくとも一方の表面に接着された多孔膜と、正極と負極との間に介在するセパレータと、非水電解液からなる非水電解液二次電池であって、多孔膜は、電子絶縁性を有する無機酸化物フィラーおよび膜結着剤からなり、多孔膜と多孔膜が接着する電極表面との接合界面に、非水電解液を保持可能な空隙が形成されている非水電解液二次電池。

【選択図】 図 2

,

0 0 0 0 0 5 8 2 1

19900828

新規登録

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

松下電器産業株式会社

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/005158

International filing date: 22 March 2005 (22.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-173734  
Filing date: 11 June 2004 (11.06.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKÉWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**